

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-41660

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月5日

C 07 C 149/23

C 08 K 5/37

C 08 L 21/00

C A B

6667-4H

6681-4J

6681-4J

審査請求 未請求 発明の数 3 (全11頁)

⑭ 発明の名称 老化保護剤

⑰ 特 願 昭59-135374

⑱ 出 願 昭59(1984)7月2日

優先権主張 ⑲ 1983年7月5日 ⑳ 西ドイツ (D E) ㉑ P 3324194.5

- ㉒ 発 明 者 ハンス・ヨゼフ・ブイ シュ ドイツ連邦共和国デー4150クレーフェルト・ブランデンブルガーシュトラッセ 28
- ㉓ 発 明 者 ゾルト・スゼンチバニイ ドイツ連邦共和国デー5090レーフェルクゼン・カルル・ルンプフ・シュトラッセ 9
- ㉔ 発 明 者 ヨゼフ・ビツテ ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ハーファークンツ 10
- ㉕ 出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国レーフェルクゼン (番地なし)
- ㉖ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉

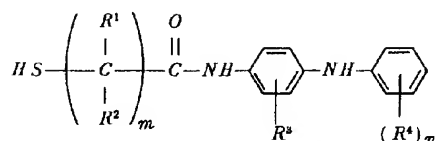
明 細 書

1 発明の名称

老 化 保 護 剤

2 特許請求の範囲

1. 式

式中、 R^1 及び R^2 は H または $C_1 \sim C_4$ -

アルキルを表わし、

 R^3 は H または C_{10} を表わし、 R^4 は $C_7 \sim C_{20}$ -アラルキルを表わし、 n は 1 または 2 を表わし、そして m は 1 ～ 12 の整数を表わす、

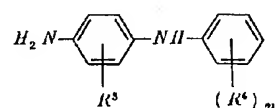
に 対応する化合物。

2 R^1 及び R^2 が水素またはメチルを表わし、式

R^3 が水素を表わし、 R^4 が炭素原子 7 ～ 18 個を有するアラルキルを表わし、 n が 1 を表わし、そして m が 1 ～ 10 を表わす、特許請求の範囲第 1 項記載の化合物。

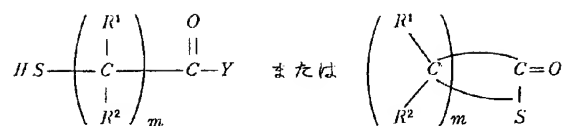
3. R^1 、 R^2 及び R^3 が水素を表わし、 R^4 が炭素原子 7 ～ 9 個を有するアラルキルを表わし、 n が 1 を表わし、そして m が 2 ～ 6 を表わす、特許請求の範囲第 1 項記載の化合物。

4. 式

式中、 R^3 、 R^4 及び n は特許請求の範囲

第 1 項記載のものである、

に 対応する 4-アミノジフェニルアミン誘導体を



式中、 R^1 、 R^2 及び m は特許請求の範囲第1項記載のものであり、そして

Y は OH または OR^1 を表わす、

に対応するメルカプト-カルボン酸誘導体と反応させることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の化合物の製造方法。

5. ほぼ等モル量の反応成分を用いて $80 \sim 200^\circ C$ で反応を行うことを特徴とする、特許請求の範囲第4項記載の方法。

6. 特許請求の範囲第1項記載の化合物を含む重合体。

7. 特許請求の範囲第1項記載の化合物を含むゴム及びゴムの加硫物。

R^4 は $C_7 \sim C_{20}$ -アラルキルを表わし、

n は 1 または 2 を表わし、そして

m は 1 ～ 12 の整数を表わす、

に対応する化合物、その製造方法及び該化合物を含有する重合体に関するものである。

重合体は光、空気及び熱に曝された場合に急激な変化を受け、そして続いての分解及び交叉結合過程によりその有用な特性を失なう。この理由により重合体に対してその寿命を実質的に引き延ばす老化保護剤 (age protection agent) を加える。多くの場合、老化保護剤の混合物はこのタイプの重合体から製造される日用品に対しては満足できるものではなく、老化保護剤を抽出する可能性があり、それにより実質的にその保護機能をそこなうか、または打ち消しさえする媒体と接触する。老化保護剤はまた重合体から移行しブルミング (blooming) することが知られている。

8. 特許請求の範囲第1項記載の化合物を含むニトリルゴム及びニトリルゴムの加硫物。

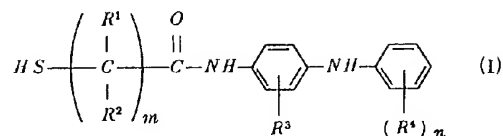
9. 特許請求の範囲第1項記載の化合物 0.2 ～ 10 重量%を含んでなる、特許請求の範囲第6項記載の重合体。

10. 追加としてゴム固体を基準として 5 ～

15 重量%のオリゴマー性チオエーテルを含む特許請求の範囲第7項記載のゴム及びゴムの加硫物。

3 発明の詳細な説明

本発明は、式(I)



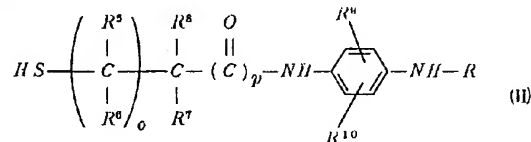
式中、 R^1 及び R^2 は H または $C_1 \sim C_4$ -

アルキルを表わし、

R^3 は H または CH_3 を表わし、

かかる場合において、老化保護剤を重合体に結合させるか、または高分子老化保護剤を用いることにより、かかる問題が生じるのを防止し得ることが示唆された。

ドイツ国特許出願公開第 2 7 3 5, 1 7 8 号に一般式



式中、 R は殊に随時 $C_1 \sim C_4$ -アルキルで置換されるフェニルを表わし、

$R^5 \sim R^{10}$ は H または $C_1 \sim C_3$ -アルキルを表わし、

p は 0 または 1 を表わし、そして

o は 0 ～ 12 を表わす、

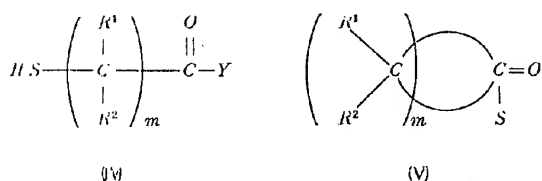
に対応する老化保護剤を重合体鎖に結合させる方

法が記載されている。

これらの老化保護剤は少なくとも部分的に重合体に固定化されており、そして抽出の老化条件下である限定された老化保護を与えるが、このように備えられた重合体は、固定されておらずそしてジスチリルジフェニルアミンの如きアミンをベースとする公知の老化保護剤によるものと比較して老化に関し極めて乏しい安定性を有していることが分る。

更に不利なことに、これらの老化保護剤はスコーチ (scorch) 時間及びそれによりこれらを含む重合体組成物の処理時間をかなり制限する事実が見い出された。

かくて本発明の目的は適当な処理時間を保証し、且つ良好な保護効果を与えるばかりでなく、重合体に結合し、それ故抽出条件下で極めて効果を保持し得る老化保護剤を提供することである。



式中、 R^1 、 R^2 及び m は上で定義されたものであり、そして

Y は OH または OR^1 を表わす、

に対応するメルカプトカルボン酸誘導体と反応させることにより製造する。

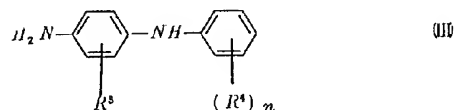
式IVに対応する化合物は4-アミノジフェニルアミンをアルコール、エーテル、エステル、ハロゲン化物またはオレフィンの如き適当なアルキル化剤を用いてアルキル化することにより通常得られる。

アルキル化は一般に100～270℃の温度でとくに130～250℃の温度でトルエン、キシ

この目的は式Iの化合物により解決される。

R^1 及び R^2 は好ましくは H 及びメチル、更に好ましくは H であり、 n は好ましくは1であり、 m は好ましくは1～10、更に好ましくは2～6であり、 R^3 は好ましくは H であり、そして R^4 は好ましくは炭素原子7～18個、更に好ましくは7～9個を有するアラルキルである。

本発明による化合物は、式III



式中、 R^3 、 R^4 及び n は上で定義されたものである、

に対応する4-アミノジフェニルアミン誘導体を式IIIまたはIV

レン、テトラリン、クメン、ジイソプロピルベンゼン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、アニソールもしくはジフェニルエーテルの如き物質中または不活性溶媒中にて、アルキル化反応の反応成分を基準として0.2～200重量%、殊に0.5～100重量%の量で使用される酸触媒、殊に pK_s 値(水中で測定)を有する触媒の存在下で行われる。

次のものは適当な酸触媒の例である：塩酸、臭化水素酸、硫酸、スルホン酸例えば *p*-トルエンスルホン酸、亜リン酸、リン酸、ホスホン酸例えばエタンホスホン酸、モンモリロナイト及びベントナイトをベースとする酸活性化された漂白土並びに、例えばスルホン化され、交叉結合したスチレン-ジビニルベンゼン-混合重合体をベースとし得る強酸性イオン交換体。

アルキル化剤に対する4-アミノジフェニルア

ミンのモル比は一般に 1 : 5 ~ 5 : 1、殊に 1 : 2 ~ 2 : 1 である。

反応生成物は引き続き反応のために、例えば結晶化もしくは蒸留により精製してもよいし、または更に精製せずに引き続き反応させてもよい。

アラルキル基は *p*-位置にあることが好ましいが；生成物は常にある比率で *o*-化合物を含んでいる。

次のものは本発明による老化保護剤の製造に対する適当な出発物質の例である：4-アミノジフェニルアミン、アルキル化剤として *p*-メチル- α , α -ジメチルベンジルアルコール、*m*-イソプロピル- α , α -ジメチルベンジルアルコール及び *p*-*l*-ブチル- α , α -ジメチルベンジルアルコール、好ましくは塩化ベンジル、ベンジルアルコール、 α -メチルベンジルアルコール、 α , α -ジメチルベンジルアルコール、 α , α -

ジメチルベンジルクロライド、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α , *p*-ジメチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*m*-イソプロピル- α -メチルスチレン、*p*-*l*-ブチル- α -メチルスチレン、1, 3-ジフェニルブテン-1, 2, 4-ジフェニル-4-メチルペンテン-1及び2, 4-ジフェニル-4-メチルペンテン-2並びにメルカプトカルボン酸誘導体として α -メルカプトイソ酪酸及びそのメチルエステル、 β -メルカプト-*n*-酪酸及びそのエチルエステル、 α -メルカプトプロピオン酸、 β , β -ジメチル- β , β -メルカプトプロピオン酸、 ω -メルカプト-ウンデカン酸、メルカプト酢酸、 β -メルカプトプロピオン酸、 γ -メルカプト酪酸、 δ -メルカプト吉草酸及び ϵ -メルカプトヘキサン酸並びに後者の酸のメチル-及びエチルエステル、及び場合によつてはそのチオラクトン。

式(I)に対応するメルカプト-カルボン酸アミドは式(II)に対応する4-アミノジフェニルアミン並びに式(IV)及び(V)に対応するメルカプト-カルボン酸誘導体から公知の方法により製造される。例えば、メルカプトカルボン酸は効果的にはクロロベンゼンまたはキシレンの如き同伴剤(enlrainer)の存在下にて使用し、そして縮合し、水を除去してアミドを生成することができる。また本法の好適な変法はアルコールの除去によるメルカプトカルボン酸エステルのアミノ基分解またはチオラクトンを用いる閉環アシル化である。

4-アミノジフェニルアミンは80~200℃、好ましくは100~180℃の温度で反応させる。

メルカプト-カルボン酸またはその誘導体は式(II)に対応するアミノジフェニルアミンを基準として0.5~5重量%で用いることが好ましい。

式(I)に対応する老化保護剤は例えば上記の単量

体のラジカル重合中に、好ましくは調製済みの(ready)重合体への付加により、そして最も好ましくは重合体の硬化及び加硫中に数種の方法で重合体に結合させることができる。

これらの反応は公知の方法により組成物、乳化液、溶液または分散液として化合物(I)の存在下で行われる。硬化または加硫操作は通常の条件下並びに公知の硬化及び加硫系の存在下で行われる。老化保護剤の量は重合体を基準として0.2~10重量%、好ましくは0.5~5重量%である。

また本発明による老化保護剤は重合体が10~60重量%、好ましくは15~50重量%の結合された老化保護剤含有量を含むように、1,000~3,000、好ましくは2,000~20,000の分子量(数平均)を有する重合体に高濃度で加えることができる。次にこのタイプの化合物を高分子量の重合体に加え、そして移行に耐性があり、

且つ抽出しにくい活性高分子老化保護剤も形成する。これらのものを全重合体中で老化保護剤の上記濃度が得られる量で高分子量の重合体に加える。この目的のために低分子量を有し、そして結合された状態で老化保護剤を含む重合体を高分子量の重合体を基準として1~25、好ましくは4~20重量%の量で用いる。

低分子量を有し、そしてこのタイプの付加反応に適する重合体には、例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエン及び/またはイソプレンとスチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、 α -メチルスチレン、ピペリレン、ヘキサジエン-1,3、エチレン、プロピレン及び酢酸ビニルの混合した重合体がある。

老化保護剤をラジカル条件下で、例えば公知のラジカル開始剤例えばジクミルペルオキシド、ジ

-t-ブチルペルオキシドまたはアゾジイソブチロニトリルの存在下で未希釈か、トルエン、キシレン、石油、クロロベンゼン又はジクロロベンゼンの如き不活性溶媒中かのいずれかで、50~200℃、好ましくは70~180℃の温度で重合体に加える。

また低分子量を有する適当な重合体は二重結合に加えてオキシラン基、または殊に式(I)に対応するメルカプト-カルボン酸アミンを加えるオキシラン基を含む重合体である。例えば、これらのものにはエポキシド化された(epoxidated)ポリブタジエン、またはブタジエンもしくはイソプレンとエチレン、プロピレン、エチルアクリレートもしくはスチレンとのエポキシド化された共重合体、並びに更にアクリル酸グリシドエステルからなる重合体、及びアクリル酸エチルエステル、エチレン、プロピレン、スチレン、酢酸ビニルとグ

リシジルアクリレートとの共重合体が含まれる。

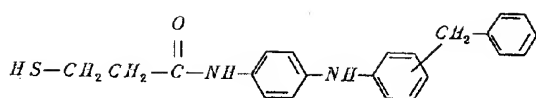
新規な老化保護剤は広範囲のゴム及びプラスチック、殊にゴム、例えば1,3-ジエン例えばブタジエン、イソプレン、ピペリレン、2-クロロ-ブタジエン、2-エチル-ブタジエンからなる重合体及びそれとビニル単量体例えばスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ノルボルネン、ノルボルナジエン、アクリル酸、アクリル酸エステル及び-アミド、アクリロニトリル、エチレン、プロピレン並びに酢酸ビニルとの共重合体、例えばシクロペンテンまたは1,5-シクロオクタジエンからなるポリアルケナマー、並びに例えば隔離された二重結合を有するエチレン/プロピレンまたはエチレン/プロピレン/ジエンの1-オレフィン混合物からなる重合体に適している。このタイプの重合体はラジカル、配位、メタセシスまたはイオン重合により製造できる。

このタイプの重合体の例には次のものが含まれる：天然ゴム、SBR-、NBR-、EPDM-及びCR-ゴム、ポリペンタナマー、また低い二重結合含有量を有するポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリスチレン、並びに最後に単一及び多相重合体混合物例えばABSまたはポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、好ましくは二重結合を含む重合体。

この老化保護剤はニトリルゴムに殊に有効である。

このゴムを加硫することができる。更にゴム固体を基準として5~15重量%のオリゴマー性チオエーテル、例えばBAYER AG, Leverkusen, ドイツ連邦共和国製のVulkanol 85[®]を加えることにより破断時の伸びを改善することができる。

実施例1



a) ベンジルアルコール 216g (2モル) を 4-アミノジフェニルアミン 184g (1.0モル) 及び酸活性化された漂白土 20g からなる混合物に攪拌し、そして窒素下にて 200℃ で 1 時間にわたつて滴下しながら加えた。この混合物を 200℃ で更に 3 時間保持し、トルエンで希釈後、加圧した吸引ろ過器を通してろ過し、ろ液を蒸発させ、反応していない出発物質を減圧下で蒸留し、そして最後に 230～260℃ / 0.6～1.0 ミリバールでベンジル置換された 4-アミノジフェニルアミンに加えて少量のジベンジル置換された化合物を含む留分 280g を得た。

b) 1a からの生成物 137g (約 0.5モル)、

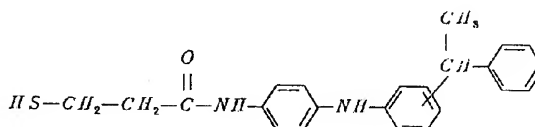
4-アミノジフェニルアミン 184g (1.0モル) 及び酸活性化された漂白土 20g からなる混合物に加え、そしてこの混合物を更に 1 時間 200℃ に保持した。トルエンで希釈後、混合物を加圧した吸引ろ過器を通してろ過し、ろ液を減圧下で蒸留し、そして溶媒及び反応しなかつた出発物質を除去した。220～243℃ / 0.2～0.3 ミリバールで所望の化合物 286g が変化した。

b) 2a) からの化合物 144g (約 0.5モル)、β-メルカプト-プロピオン酸 53g (0.5モル) 及びキシレン 250 ml からなる混合物を水 7.5 ml が分離するまで攪拌しながら還流下及び窒素雰囲気下にて水トラップ中で沸騰させた。次にこの溶液を 10 ミリバール下で 170℃ の溜め温度まで蒸発させた。計算値の 94% に対応する 8.3 重量%の SH 含有量を有する褐色の樹脂 176g が得られた。

β-メルカプト-プロピオン酸 53g (0.5モル)

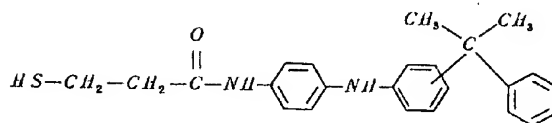
及びキシレン 250 ml からなる混合物を水が分離し得なくなるまで還流下及び窒素雰囲気下にて水トラップ中で沸騰させた。全体で 7.3 ml の H₂O を分離することができた。この溶液を 175℃ / 10 ミリバールの溜め (sump) 温度まで蒸発させ、そしてこれによりキシレン及び反応しなかつたメルカプト-プロピオン酸を除去した。計算値の 92% である 8.4 重量%の SH 含有量を有する褐色の樹脂 168g が得られた。

実施例 2

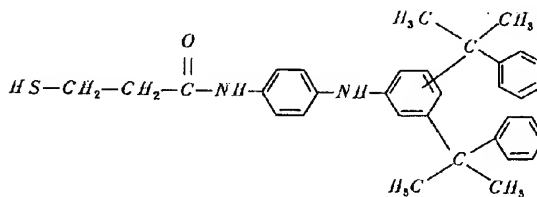


a) スチレン 208g (2.0モル) を攪拌しながら窒素下で 2 時間にわたつて滴下しながら 4

実施例 3



及び

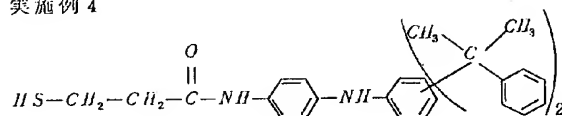


a) α-メチルスチレン 1,025g (8.7モル) を攪拌しながら窒素下にて 200℃ で 2 時間にわたつて滴下しながら 4-アミノジフェニルアミン 800g (4.35モル) 及び酸活性化された漂白土 80g からなる混合物に加え、この混合物を更に 1 時間 200℃ に保持し、トルエンで希釈した反応混合物を加圧した吸引ろ過器を通してろ

過し、ろ液を減圧下で蒸留し、溶媒及び反応しなかつた出発物質を最初に、次いで実質的にモノアルキル化された化合物からなるフラクション I (787g) を 236~255℃/0.3 ミリバールで、続いて実質的にジアルキル化された化合物からなるフラクション II (530g) を 268~288℃/0.3~0.5 ミリバールで分離させた。

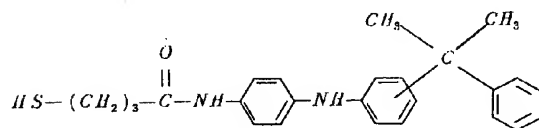
b) 3a からのフラクション I 151g (約 0.5 モル)、β-メルカプト-プロピオン酸 53g (0.5 モル) 及びキシレン 250 ml からなる混合物を全部の水が分離するまで (8.0 ml) 2b の通り反応させ、そして同様に処理した。計算値に対応する 8.4 重量%の SH 含有量を有する徐々に結晶化する褐色の樹脂 (188g) が得られた。

実施例 4



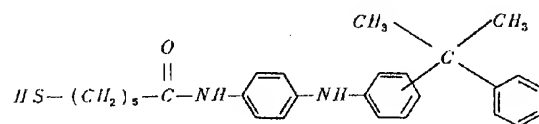
188g が得られた。

実施例 6



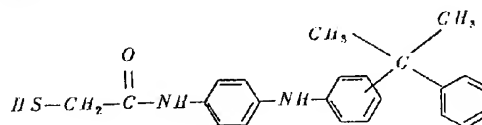
3a からのフラクション I 151g (約 0.5 モル)、γ-チオプロピラクトン 51g (0.5 モル) からなる混合物を窒素下で 5 時間にわたって撹拌しながら 140~150℃ に加熱した。生じた淡褐色の樹脂は計算値の 8.9% に対応する 7.3 重量%の SH 含有量を有していた。

実施例 7



3a からのフラクション II 210g (約 0.5 モル)、β-メルカプト-プロピオン酸 53g (0.5 モル) 及びキシレン 300 ml からなる混合物を 3b の通り一緒に反応させた。H₂O 7.5 ml 及び計算値の 9.7% に対応する 6.1 重量%の SH 含有量を有する暗褐色の樹脂が得られた。

実施例 5

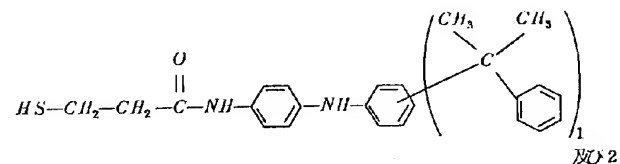


3a からのフラクション I 151g (約 0.5 モル)、メルカプト-酢酸 46g (0.5 モル) 及びキシレン 250 ml からなる混合物を 3b の通り一緒に反応させ、その際に H₂O 8.5 ml を分離した。計算値の 8.9% に対応する 7.8 重量%の SH 含有量を有する淡褐色の徐々に結晶化する樹脂

3a からのフラクション I 151g (約 0.5 モル)、ε-メルカプト-カプロン酸 74g (0.5 モル) 及びキシレン 300 ml からなる混合物を 3b と同様に一緒に反応させ、そして引き続

き 1 ミリバール下で 180℃ の溜め温度まで揮発物質を除去した。計算値の 9.5% に対応する 7.3 重量%の SH 含有量を有する褐色の樹脂が得られた。

実施例 8



実施例 3a をくり返して行い、その際に未精製の反応生成物を分別蒸留しながら、その 132g を反応しなかつた出発物質を分離した後直接 β-メルカプト-プロピオン酸 41g と縮合させ

た。7.5重量%のSH含有量を有する極めて濃い褐色の樹脂が得られた。

実施例9

酸素を排除して、8.8%の1,2-二重結合比及び粘度数 $[\eta] = 1.0 \text{ dl/g}$ (トルエン、80℃)を有するポリブタジエン50g及び実施例3bによる化合物40gをトルエン200mlに溶解させた。アゾイソ酪酸ニトリル1gを加え、そしてこの混合物を攪拌しながら6時間にわたって80℃に加熱した。室温に冷却後、この溶液をメタノール500mlと混合し、沈殿した生成物をろ別し、新たなメタノールで洗浄し、そして恒量になるまで真空下にて50℃で乾燥した；収量7.5g。酸素含有量2.55重量%；硫黄含有量3.0重量%。

引き続きこの反応生成物に化学的に結合する老化保護剤3.6重量%を含有させた。

たつて攪拌した。沈殿した油状物質を分離し、そして回転蒸発器中で残りの溶媒を除去した。収量：2.15g；硫黄含有量：3.3重量%。引き続きこの生成物に化学的に結合する老化保護剤4.0重量%を含有させた。

実施例12

4重量%のエポキシド-酸素含有量、3.8%のビニル二重結合含有量及び $M_n = 1,400$ の分子量を有するエポキシド化されたポリブタジエン油100gをトルエン50mlに溶解させ、そして実施例3bからの化合物70gと混合した。この混合物を80℃に加熱し、トルエン10ml中のトリエチルアミン0.1gの溶液を加え、そして攪拌しながら反応温度を100℃に上昇させた。5時間後、この混合物を室温に冷却した。揮発成分を回転蒸発器中にて11g圧力20mm下で70℃で除去した。硫黄含有量3.3重量%を有する粘稠な油状

実施例10

実施例9に記載の通り、5.8%の1,2-二重結合比及び粘度数 $[\eta] = 0.6$ (トルエン、80℃)を有するポリブタジエン100gを実施例3bによる老化保護剤40gと反応させた。収量：1.25g、硫黄含有量1.6重量%。引き続きこの生成物に化学的に結合する老化保護剤2.0重量%を含有させた。

実施例11

ブタジエン80重量%及びアクリロニトリル20重量%からなる分子量2,200 (数平均)を有する共重合体130g並びに実施例3bからの老化保護剤8.5gを、酸素を排除してトルエン100mlに溶解させた。アゾイソ酪酸ニトリル5gを加え、そしてこの混合物を6時間にわたって80℃に加熱した。室温に冷却後、この物質をメタノール500mlと混合し、そして2時間にわ

物質1.70gが得られた。

実施例13

ブタジエン7.2重量%及びアクリロニトリル2.8重量%からなるNBRゴムを本発明の老化保護剤の存在下で次の組成物により加硫した。

NBR 100.0重量部、ステアリン酸 0.75重量部、酸化亜鉛 3.0重量部、メルカプト-シラン 1.5重量部、脂肪酸及び脂肪酸エステルからなる混合物 2.5重量%、沈殿したシリカ 30.0重量部、か焼したカオリン 30.0重量部、80%硫黄造粒物質 0.25重量部、テトラメチルチウラムジスルフィド 2.5重量部、ジベンゾチアジルスルフィド 2.0重量部、老化保護剤A~D 2.0重量部。

A = ジステチルジフェニルアミン

B = 実施例3bからの化合物

C = ドイツ国特許出願公開第2,735,178号

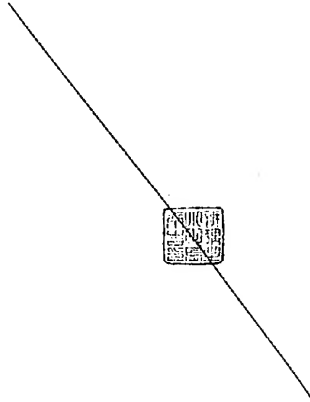
の15頁からの比較生成物No. II

D = 実施例 1 1 * からの重合体

*
40重量%の老化保護剤含有量を有する重合体

5重量部を追加の老化保護剤が2重量部になるように用いた。

この組成物を35rpm、ダイ圧力8バー、出給温度40℃及び混合時間4.5分間の3.5-1ねつ和(kneading)装置中で混合した。



	A	B	C	D
ムーニースコーチ120℃(分)	25	20	10	25
バルカメータ t_{10} (分)	25	28	17	27
170℃ t_{70} (分)	37	37	26	36
加硫 20' 170℃	標準値 II			
引張強さ (MPa)	120	131	128	151
破断時の伸び%	390	490	740	530
硬度 RT ショア A	62	63	62	61
無酸素 135℃下での老化	10日 溶剤定、純溶剤			
引張強さ MPa	11.6	122	6.8	10.7
破断時の伸び%	215	250	60	210
硬度 RT ショア A	71	68	81	68

この測定から次のことがわかる：

1. ドイツ国特許出願公開第2,735,178号による比較生成物Cは、本発明による生成物及び比較試料Aと反対に、極めて短い予備加硫耐久性を生じさせる。

2. Cは市販のアミン性老化保護剤Aよりも実質的に悪い老化保護(破断時の伸びの急速な低下)を示す。

3. 本発明による生成物B及びDは予備加硫時間に関する限り老化保護剤Aに実質的に対応し、その保護効果はCよりもかなり良好であり、そしてAと少なくとも同等であるか、またはやや良好である。

実施例 1 4

ブタジエン72重量%及びアクリロニトリル28重量%からなるNBRゴムを本発明による安定剤の存在下で次の組成に従って加硫した：

NBR 100.00重量部、ステアリン酸0.75重量部、酸化亜鉛3.0重量部、メルカプトシラン1.5重量部、脂肪酸及び脂肪酸エステルからなる混合物2.5重量部、沈殿したシリカ30.0重量部、か焼したカオリン30.0重量部、80%硫黄造粒物質0.25重量部、4-または5-メチルメルカプト-ベンズイミダゾールの亜鉛塩2.0重量部、テトラメチルチウラムジスルフィド2.0重量部、ジベンゾチアジルジスルフィド2.0重量部、老化保護剤A~F 2.0重量部。

A = ジステチルジフェニルアミン

B = 実施例 6

C = 実施例 7

D = 実施例 8

E = 実施例 2 b

F = 実施例 1 b

実施例 1 3 に従って混合を行つた。

	A	B	C	D	E	F
ムーニースコーチ120℃(分)	26	20	21	21	22	22
バルカメータ t_{10} (分)	3.1	3.1	2.9	3.2	3.0	3.0
170℃ t_{70} (分)	3.7	3.8	3.8	4.0	3.8	3.8
加硫20' 170℃						
標準棒						
引張強さ (MPa)	13.1	13.8	13.5	14.4	13.4	13.7
破断時の伸び (%)	380	490	480	510	510	500
硬度RT (ショアA)	66	64	64	63	63	63
燃料C48時間40℃中で貯蔵						
真空中で48時間40℃で逆乾燥						
熱空気135℃下で細胞炉中で11日間老化						
引張強さ (MPa)	6.5	9.0	10.4	9.4	9.6	9.3
破断時の伸び (%)	90	160	160	160	150	135
硬度RT (ショアA)	73	71	73	71	72	72

この測定から次のことがわかる：

本発明による生成物B, C, D, E, Fは燃料中に貯蔵後の熱空気下での老化に関する限り実質的に良好な保護効果を有している。このことは従来の生成物Aと異なつてこれらのものが抽出されないことを意味する。

実施例15

ブタジエン72重量%及びアクリロニトリル28重量%のNBRゴムをオリゴマー性エーテル-チオエーテルの存在下または不在下で実施例14Dの組成に従つて加硫した。この組成物を35rpm、ダイ圧力8バー、出巻温度40℃及び混合時間3分間の1.3-1ねつ和装置中で混合した。

A：エーテルチオエーテル不在

B：Vulkanol 85 5重量部

C：各々ゴム100重量部に於いてVulkanol 85 10重量部

	A	B	C
ムーニースコーチ120℃(分)	18	18	18
バルカメータ t_{10} (分)	2.5	2.5	2.5
170℃ t_{70} (分)	3.4	3.7	3.8
加硫 20' 170℃	標準棒II		
引張強さ (MPa)	20.7	23.1	20.8
破断時の伸び (%)	530	650	660
硬度RT ショアA	63	58	56
老化及び熱空気150℃、72時間			
引張強さ	76	65	74
F/F ₀ (%)			
破断時の伸び			
D/D ₀ (%)	77	72	82
△硬度RT	+7	+7	+6
H-H ₀ ショアA			

この測定から、チオエーテルの添加により本発明の老化保護剤の効果を高め得ることがわかる。所用量は組成に対応しなければならない。

特許出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト

代 理 人 弁 理 士 小 田 島 平 吉

